

511, 172  
10/511172

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/086611 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 13/14**, (74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).  
C08F 299/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03836 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2003 (14.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 16 550.5 15. April 2002 (15.04.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SCHENECTADY INTERNATIONAL INC.** [US/US]; 2750 Balltown Road, Schenectady, NY 12309 (US).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LIENERT, Klaus-Wilhelm** [DE/DE]; Bernadottestr. 54, 22763 Hamburg (DE). **BANACH, Timothy, Edward** [US/US]; 26 Cedar Lane, Scotia, NY 12302 (US). **DUNBAR, William, D.** [US/US]; P.O. Box 71, Ghent, NY 12075 (US). **HEGEMANN, Günther** [DE/DE]; Andreasstr. 23, 22301 Hamburg (DE). **SHEIHAM, Ivan** [GB/GB]; 12 Wynnstay Gardens, Marlow, Buckinghamshire SL7 3NR (GB).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht
  - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/086611 A1

(54) Title: MICROCAPSULES FOR THE PRODUCTION OF STORAGE-STABLE UNSATURATED POLYMER COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: MIKROKAPSELN ZUR HERSTELLUNG VON LAGERSTABILEN UNGESÄTTIGTEN POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules containing polymerisation starters, a method for the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln enthaltend Polymerisationsstarter, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

## **Mikrokapseln zur Herstellung von lagerstabilen ungesättigten Polymerzusammensetzungen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln, die sich zur Formulierung von lagerstabilen Polymerzusammensetzungen, insbesondere von ungesättigten Polyesterharzen eignen, sowie deren Herstellung und Verwendung.
- 10 Mikrokapseln sind in der Fachliteratur bekannt. Es gibt solche, deren Kapselhülle aus Polyurethanen bestehen, wie z.B. in DE 198 40 582 und DE 198 40 583 beschrieben. Melaminharze sind in den DE 198 35 114, DE 198 33 347 ebenfalls als Materialien für Kapselhüllen beschrieben.
- 15 Die Verwendung von Kapseln zum Schutz der darin eingeschlossenen Chemikalie ist ebenfalls bekannt. Über verkapselte bioaktive Substanzen gibt es viel Literatur. Aber auch andere Chemikalien werden in einer Polymerhülle eingeschlossen. In JP 01 279 930 A2 und JP 2 513 269 B2 wird die Einkapselung von Benzoylperoxid für die Kautschukvulkanisation
- 20 beschrieben. In der JP 200 026 829 A2 wird ein Epoxydharzaddukt verkapselt, das als Kleber wirkt.

- Die US 4,362,566 beschreibt den Einsatz von Mikrohohlkugeln, die mit einer peroxidhaltigen Paste gefüllt sind, zur Formulierung von
- 25 ungesättigten Polyesterharzen. Das Material der Mikrohohlkugeln und ihre Herstellung wird nicht näher beschrieben. Mit einem Durchmesser von 20 µm sind sie recht grob. Außerdem müssen die Hohlkugeln mechanisch zerstört werden, z.B. mittels einer geeigneten Pumpe oder eines Extruders, um das Peroxid freizusetzen. Damit ist die Verwendung der
- 30 Formulierungen beschränkt auf Anwendungen, bei denen mechanische Einwirkung auf das System möglich sind, z.B. Verguß. Der Einsatz in

einem Tauchbecken bringt keinen Fortschritt gegenüber einem herkömmlichen System. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt, der möglichst vollständigen Zerstörung der Mikrohohlkugeln dient, ist in jedem Fall bei der Verarbeitung notwendig.

5

Ungesättigte Polyesterharze sind Formulierungen, die ungesättigte Polyester enthalten und die bei der Anwendung unter Polymerisation und Vernetzung zu duroplastischen Materialien aushärten (s. Römpp Chemie Lexikon, Auflage 1992, Seite 4822). Die Einsatzgebiete für ungesättigte Polyesterharze sind unter anderem auch die Herstellung von Formteilen und Halbzeugen aus glasfaserverstärkten Gießharzen (H.Hagen in Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer, 1956, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie), die Imprägnierung von elektrischen Wicklungen (M. Winkeler et al. in New developments in unsaturated polyester resins used for electrical insulation, EIC Technical Conference, Cincinnati, 2001).

10  
15

Ungesättigte Polyester sind Polykondensationsprodukte aus Mischungen von bifunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivaten (Anhydride, Ester, u.s.w.) von denen mindestens eine ungesättigt sein muß und bisfunktionellen Alkoholen und/oder Epoxydharzen.

20

Üblicherweise werden als Säuren Adipin-, Glutar-, Phthal-, Isophthal-, Terephthalsäure im Gemisch mit Maleinsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Diels-Alder-Addukten von Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien, in einigen Fällen Acryl- und Methacrylsäure verwendet.

25

Als difunktionelle Alkohole verwendet man Ethylen-, Diethylen-, Propylen-, Dipropylen-, Neopentylglycol sowie 1,4-Butandiol, Bisphenol-A-diglycidylether und viele andere mehr.

30

Verzweigte ungesättigte Polyester erhält man durch die Verwendung von trifunktionellen Molekülen, wie z.B. Trimellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat.

- 5 In Kombination mit ungesättigten Monomeren sind ungesättigte Polyester durch Härter (d. h. Polymerisationsstarter) polymerisierbar.

- Als ungesättigte Monomere sind z. B. einsetzbar vinylische Monomere wie z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, (Meth)Acrylate wie z. B. Methylmethacrylat, Vinyl ether  
10 wie z. B. Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, u.s.w.. Bifunktionelle Monomere zur Erhöhung der Vernetzungsdichte wie z.B. Diallylphthalat, Divinylbenzol, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tetraethylenglycoldivinylether sind ebenfalls im Einsatz. Eingesetzt  
15 werden mit dem gleichen Zweck auch polyfunktionelle Moleküle wie z. B. Trimethylpropantriacrylat, Trimethylolpropantrivinylether, Trimethylolpropantrialylether.

- Zusätzlich enthalten ungesättigte Polyesterharze in der Regel  
20 Polymerisationsstarter, Beschleuniger sowie Stabilisatoren. Sie können, je nach Verwendungszweck, Pigmente, Weichmacher, Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

- Als Polymerisationsstarter kommen hauptsächlich Peroxide, wie z.B. tert-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, u.s.w. zum Einsatz (siehe auch  
25 technische Merkblätter der verschiedenen Peroxidhersteller). Als nichtperoxidische Polymerisationsstarter, die geeignet sind für den Einsatz in ungesättigten Polyesterharzen, seien C-C-labile Härter genannt. In der DE 21 31 623 werden lineare Silylether beschrieben, die dafür einsetzbar  
30 sind. In der DE 26 32 294 werden Silylether des Benzpinakols

beschrieben, die sich ebenfalls als Polymerisationsstarter für radikalisch initiiertbare Polymerisationsreaktionen verwenden lassen.

Ungesättigte Polyesterharze, die mit einem Polymerisationsstarter  
5 formuliert sind, sind aktiviert und haben damit bei Raumtemperatur eine begrenzte Haltbarkeit. Stand der Technik ist daher, entweder Harz und Polymerisationsstarter separat zu lagern und erst vor der Verwendung zu mischen oder durch eine sorgfältige Formulierung mit den Komponenten Harz, Härter und Stabilisatoren die Reaktivität und die Lagerstabilität zu  
10 optimieren. Als Stabilisatoren werden heute, dem Stand der Technik gemäß, Chinone, z.B. p-Benzochinon u.a. und/oder substituierte Phenole, z.B. di-tertiär Butylphenol, u.s.w. verwendet. Beide Varianten sind für den Verarbeiter nicht optimal, da sie zusätzlichen Aufwand bedeuten, denn entweder müssen das von Harz und Polymerisationsstarter gemischt oder  
15 die aktivierten Harze bei möglichst niedrigen Temperaturen gelagert werden, um eine entsprechend gute Lagerstabilität zu haben.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein lagerstabiles Einkomponentensystem enthaltend Polymerisationsstarter und  
20 ungesättigtes Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die sich in den üblichen Anwendungen einsetzen und auf den üblichen Anlagen verarbeiten lassen

Diese Aufgabe wird durch Mikrokapseln enthaltend wenigstens einen Polymerisationsstarter gelöst.

25

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei der normaler Lagerung insbesondere bei Raumtemperatur stabil sind und erst bei höherer Temperatur zerfallen und dabei den Polymerisationsstarter freisetzen.

30 Die Mikrokapseln sind vorzugsweise derart ausgestaltet, daß sie bei der Härtungstemperatur der zu härtenden ungesättigten

Polymerzusammensetzungen zerfallen. Dadurch wird der Polymerisationsstarter freigesetzt, so daß die Polymerisation gestartet werden kann.

- 5 Die Kapselhülle enthält vorzugsweise organische Polymere. In einer bevorzugten Variante besteht sie aus diesen. Hierbei können die Polymere eingesetzt werden können, die im Stand der Technik für Mikrokapseln beschrieben sind. Hierzu zählen z. B. Polyurethane oder Melaminharze. Bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung
- 10 Epoxydharze als Kapselhülle eingesetzt.

Bei den in den Kapseln eingeschlossenen Polymerisationsstartern, kann es sich vorzugsweise um organische Peroxide handeln, wie z.B. tert.-butyl Perbenzoat, eine Paste von Dibenzoylperoxid in Dimethylphthalat.

- 15 Weiter bevorzugt sind, C-C-labile Verbindungen wie z.B. in der DE 26 32 294 beschrieben. Bevorzugt wird ein C-C-labile Verbindung hergestellt aus Benzophenon und Methyltrichlorsilan.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln weisen vorzugsweise einem Durchmesser kleiner 20 µm, besonders bevorzugt von 3 bis 15 µm .

- 20 Die Mikrokapseln können in ungesättigte Monomer- oder Polymersysteme eingebracht werden und so lagerstabile Einkomponentensysteme erhalten werden. Solche Systeme sind vorzugsweise bei Raumtemperatur lagerstabil. Bei höherer Temperatur zerfallen die Kapselhüllen und die Polymerisationsstarter werden frei gegeben, so daß die Polymerisation
- 25 starten kann. Vorzugsweise werden Kapselhüllen eingesetzt, die bei Härtungstemperatur der Polymerzusammensetzung zerfallen.

Als ungesättigte Polymere werden vorzugsweise Polyester oder imidmodifizierte Polyester eingesetzt. Die erfindungsgemäßen

- 30 Mikrokapseln werden vorzugsweise in Formulierungen eingesetzt, die

- a) ein oder mehrere ungesättigte Polyester, die in
- b) einem oder mehreren ungesättigten Monomeren gelöst sind .

5    Außerdem könnten die Formulierungen enthalten:

- c) Füllstoffe, Pigmente und diverse Hilfsstoffe
- d) Stabilisatoren und Beschleuniger

10

- d) einen Initiator der in Mikrokapseln aus Kunststoff eingeschlossen ist,

Die Formulierungen können vorzugsweise 0,1 – 10 Gew.-% des  
erfindungsgemäßen verkapselten Polymerisationsstarters, bevorzugt 0,5 -  
15    8, besonders bevorzugt 1,0 – 5,0 % Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäß wurde Überraschenderweise wurde festgestellt, daß für  
die Einstellung der gleichen Gelzeit (DIN 16945) der ungesättigten  
Polyesterharze weniger C-C-labiler Härter notwendig ist, wenn dieser in  
20    Form von Kapseln zugegeben wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur  
Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel. Dieses Verfahren ist  
dadurch gekennzeichnet, daß

25

- a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter  
für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes  
organisches Polymer hergestellt wird.
- b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und  
Polymerisationsstarter hergestellt wird.
- c) die Lösungen vermischt und

30

d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.

Im Schritt c) werden die beiden Lösungen a) und b) vorzugsweise bis zu einer Tröpfchengröße von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 3 bis 15  $\mu\text{m}$  gemischt.

Hierfür werden geeignete nach dem Stand der Technik bekannte Rührer eingesetzt.

Bei Erreichen der gewünschten Tröpfchengröße wird die Rührerdrehzahl ggf. reduziert und das Gemisch ggf. bei einer Temperatur von 60 bis 90°C, vorzugsweise von 75 bis 85°C gehalten. Danach wird ggf. abgekühlt. Das Pulver wird vorzugsweise durch Sprühtrocknung hergestellt. Hierfür kommt beispielsweise das Verfahren gemäß der EP 0 074 050 B1 in Betracht.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der beschriebenen Mikrokapsel zur Polymerisation von ungesättigten polymeren Zusammensetzungen, insbesondere Polyestern.

Ebenso werden die Mikrokapseln zur Herstellung von Einkomponentensystemen enthaltend die beschriebenen ungesättigten Polymere verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln und die beschriebenen Formulierungen enthaltend die Mikrokapseln können zur Herstellung von Gieß- und Tränkhharzen sowie von faserverstärkten Polymeren, insbesondere Polyesterharze eingesetzt werden. Diese können beispielsweise der Herstellung von Formteilen und Halbzeugen dienen.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher beschrieben. Dabei wird die Herstellung der verkapselten Polymerisationsstarter beschrieben, sowie beispielhaft deren



Verwendung in der Formulierung von ungesättigten Polyesterharzen, welche die unterschiedlichsten Anwendungen haben können.

## 5 Beispiele

### Beispiel 1 – Herstellung von Kapseln I

10 Aus 476 g Wasser, 3 g handelsüblichen Schutzkolloids, 21 g eines handelsüblichen anionischen Tensids, 6 g 2-Methylimidazol und 6 g eines handelsüblichen Epoxydharzhärterers (z.B. Epicure 3271 von Shell) wird eine Lösung hergestellt.

15 Aus 325 g eines hochsiedenden Benzins, 26 g eines handelsüblichen Epoxidharzes (z.B. Epikote 828 von Shell) und 36 g des C-C-labilen Härterers wird eine Lösung hergestellt.

20 Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 2000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte Tröpfchengröße, z.B. 10 µm erreicht wird, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz mehrere Stunden bei 80°C gehalten. Danach wird abgekühlt und das erhaltene Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

25

### Beispiel 2 – Herstellung von Kapseln II

30 Aus 400 g Wasser, 3 g eines handelsüblichen Schutzkolloids, 24 g eines anionischen Tensids, 7 g 2-Methylimidazol und 4 g Diethylentriamin wird eine Lösung hergestellt.

Aus 300 g eines handelsüblichen hochsiedenden Benzins, 100 g eines hochsiedenden Ethers, 52 g eines handelsüblichen Epoxynovolaks (z.B. ECN 1273 von DOW) und 100 g des C-C-labilen Härters wird eine Lösung hergestellt.

5

Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 5000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte Tröpfchengröße, z.B. 15 µm erreicht ist, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz wird mehrere Stunden bei 80°C

10 gehalten. Danach wird abgekühlt, und das erhaltene Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

### **Beispiel 3 – Ungesättigtes Polyesterharz 1 mit Kapsel I**

15

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln I formuliert. Die Gelzeit der Zusammensetzung beträgt bei 120°C 8

20 Minuten. Die Topfzeit bei 40°C 52 Tage. Werden 2% Kapseln verwendet, beträgt die Gelzeit 6 Minuten bei 120°C und die Topfzeit bei 40°C ebenfalls 52 Tage. Damit ist die Topfzeit bei 40°C unabhängig von der Menge der eingesetzten Kapseln.

### **25 Beispiel 4 – Vergleichsbeispiel**

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter

30 formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Die Topfzeit bei

40°C 24 Tage. Wird 1% Härter verwendet, beträgt die Gelzeit 3 Minuten und die Topfzeit bei 40°C 4 Tage.

#### **Beispiel 5 – Vergleich der Aktivitäten**

5

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Werden 3% Kapseln I (in diesem Fall beträgt die Härtermenge aus den Kapseln 0,3%) verwendet, beträgt die Gelzeit 3,8 Minuten bei 120°C. Trotz geringer Härtermenge werden vergleichbare Gelzeiten erhalten.

#### **Beispiel 6 – Weißharz**

15

Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 40% Titandioxid pigmentiert und danach mit 2% Kapseln I formuliert. Eine Drosselspule wird damit imprägniert, und danach wird sie 2 Stunden bei 140°C gehärtet. Die Durchtränkung war in Ordnung.

#### **Beispiel 6 – Gießharz**

25 In ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, werden 10% Glaskurzfaser und 30% Dolomit eingearbeitet. Danach wird mit 2 % Kapseln I formuliert. Damit hergestellte Normstäbe wurden 2 Stunden bei 140°C gehärtet. 30 Aussehen und Ausprüfung entsprechen dem Standard.

**Beispiel 7 – Ungesättigtes Polyesterharz 2 mit Kapseln II**

- Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 40% Vinyltoluol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 10 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 350 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln II formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 5 Minuten. Eine Lagerung der Harzformulierung bei Raumtemperatur zeigt nach 200 Tagen keine Veränderung in Viskosität und Reaktivität.

**Patentansprüche:**

1.       Mikrokapseln       enthaltend       wenigstens       einen  
Polymerisationsstarter  
5
2.       Mikrokapseln nach Anspruch 1,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Polymerisationsstarter für  
         ungesättigte Polyesterharze enthalten.
- 10      3.       Mikrokapseln nach Anspruch 1 oder 2,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerisationsstarter  
         Radikalstarter sind.
- 15      4.       Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerisationsstarter C-C-  
         labilen Verbindungen sind.
- 20      5.       Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1-4,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kapselhülle derart  
         ausgestaltet, daß sie bei Härtungstemperatur der zu härtenden  
         Polymerzusammensetzung zerfällt.
- 25      6.       Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kapselhülle organische  
         Polymere enthält oder hieraus besteht.
- 30      7.       Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
         **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kapselhülle Polyurethane,  
         Melaminharze oder Epoxidharze oder Gemische von  
         wenigstens zwei der genannten Verbindungen enthält oder aus  
         den genannten Verbindungen besteht.

8. Verfahren zur Herstellung der Mikroapseln nach einem der  
5 Ansprüche 1 bis 7  
**dadurch gekennzeichnet, daß**
- a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter  
für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes  
10 organisches Polymer hergestellt wird.
  - b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und  
Polymerisationsstarter hergestellt wird.
  - c) die Lösungen vermischt und
  - d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet, daß** in Schritt c) die Lösungen bis zu  
einer Tröpfchengröße von 1 bis 20 µm vorzugsweise von 3 bis  
15 µm miteinander verrührt werden.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,  
**dadurch gekennzeichnet, daß** aus Schritt c) erhaltene  
Gemisch in Schritt d) abgekühlt und sprühgetrocknet wird.
- 25
11. Verwendung der Mikroapseln nach Anspruch 1 bis 6 zur  
Polymerisation  
von Polyesterharzen.
- 30
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Gieß- und  
Tränkharzen für die Elektroindustrie.

13. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J13/14 C08F299/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 647 418 A (MCDUGAL JOHN R) 3 March 1987 (1987-03-03) column 6, line 8 - line 32 ---	1-3, 5-7, 11-13
X	US 4 528 354 A (MCDUGAL JOHN R) 9 July 1985 (1985-07-09) claims ---	1-3, 5-7
X	US 4 362 566 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 7 December 1982 (1982-12-07) cited in the application column 4, line 45 - line 59; example 1 ---	1-3, 6, 11
X	US 4 101 501 A (HINTERWALDNER RUDOLF) 18 July 1978 (1978-07-18) claims ---	1-3, 6, 11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the International search report

25/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03836

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 21 31 623 A (AQUITAINE PETROLE)  30 December 1971 (1971-12-30)  cited in the application  claims</p>	1,4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03836

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4647418	A	03-03-1987	AU 560880 B2	16-04-1987
			AU 2340884 A	04-06-1984
			BR 8307578 A	25-09-1984
			CA 1251590 A1	21-03-1989
			DE 3370145 D1	16-04-1987
			EP 0124604 A1	14-11-1984
			GB 2146283 A ,B	17-04-1985
			WO 8401919 A1	24-05-1984
			US 5084494 A	28-01-1992
			US 4524043 A	18-06-1985
			US 4624814 A	25-11-1986
US 4528354	A	09-07-1985	AU 4237285 A	15-11-1985
			CA 1257729 A1	18-07-1989
			EP 0178322 A1	23-04-1986
			JP 61501997 T	11-09-1986
			WO 8504886 A1	07-11-1985
US 4362566	A	07-12-1982	DE 2710548 A1	19-01-1978
			AT 355698 B	10-03-1980
			AT 75078 A	15-08-1979
			AU 3390878 A	13-09-1979
			BE 864250 A1	16-06-1978
			CA 1087832 A1	21-10-1980
			CH 635122 A5	15-03-1983
			ES 467636 A1	16-06-1979
			FR 2383211 A1	06-10-1978
			GB 1579208 A	12-11-1980
			IT 1093323 B	19-07-1985
			JP 1027081 B	26-05-1989
			JP 1543451 C	15-02-1990
			JP 53130780 A	15-11-1978
			NL 7801951 A	12-09-1978
			SE 422583 B	15-03-1982
			SE 7800675 A	11-09-1978
US 4101501	A	18-07-1978	DE 2536319 A1	17-02-1977
			AT 357769 B	25-07-1980
			AT 603376 A	15-12-1979
			AU 499779 B2	03-05-1979
			AU 1680776 A	16-02-1978
			BE 844750 A1	16-11-1976
			CA 1066495 A1	20-11-1979
			CH 606232 A5	31-10-1978
			ES 450722 A1	01-09-1977
			FR 2320975 A1	11-03-1977
			GB 1539809 A	07-02-1979
			IT 1062141 B	25-06-1983
			JP 1434545 C	07-04-1988
			JP 52035235 A	17-03-1977
			JP 62042931 B	10-09-1987
			NL 7609042 A	16-02-1977
			SE 433357 B	21-05-1984
			SE 7609054 A	15-02-1977
			SU 869561 A3	30-09-1981
DE 2131623	A	30-12-1971	FR 2094611 A5	04-02-1972
			BE 769057 A1	03-11-1971

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2131623	A	DE 2131623 A1	30-12-1971
		ES 392626 A1	16-07-1973
		GB 1318507 A	31-05-1973
		LU 63413 A1	24-09-1971
		NL 7108772 A	28-12-1971
		US 3792126 A	12-02-1974
<hr/>			

PCT/EP 03/03836

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 31 623 A (AQUITAINE PETROLE) 30. Dezember 1971 (1971-12-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1,4

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4647418	A	03-03-1987	AU 560880 B2 16-04-1987
			AU 2340884 A 04-06-1984
			BR 8307578 A 25-09-1984
			CA 1251590 A1 21-03-1989
			DE 3370145 D1 16-04-1987
			EP 0124604 A1 14-11-1984
			GB 2146283 A , B 17-04-1985
			WO 8401919 A1 24-05-1984
			US 5084494 A 28-01-1992
			US 4524043 A 18-06-1985
			US 4624814 A 25-11-1986
US 4528354	A	09-07-1985	AU 4237285 A 15-11-1985
			CA 1257729 A1 18-07-1989
			EP 0178322 A1 23-04-1986
			JP 61501997 T 11-09-1986
			WO 8504886 A1 07-11-1985
US 4362566	A	07-12-1982	DE 2710548 A1 19-01-1978
			AT 355698 B 10-03-1980
			AT 75078 A 15-08-1979
			AU 3390878 A 13-09-1979
			BE 864250 A1 16-06-1978
			CA 1087832 A1 21-10-1980
			CH 635122 A5 15-03-1983
			ES 467636 A1 16-06-1979
			FR 2383211 A1 06-10-1978
			GB 1579208 A 12-11-1980
			IT 1093323 B 19-07-1985
			JP 1027081 B 26-05-1989
			JP 1543451 C 15-02-1990
			JP 53130780 A 15-11-1978
			NL 7801951 A 12-09-1978
			SE 422583 B 15-03-1982
			SE 7800675 A 11-09-1978
US 4101501	A	18-07-1978	DE 2536319 A1 17-02-1977
			AT 357769 B 25-07-1980
			AT 603376 A 15-12-1979
			AU 499779 B2 03-05-1979
			AU 1680776 A 16-02-1978
			BE 844750 A1 16-11-1976
			CA 1066495 A1 20-11-1979
			CH 606232 A5 31-10-1978
			ES 450722 A1 01-09-1977
			FR 2320975 A1 11-03-1977
			GB 1539809 A 07-02-1979
			IT 1062141 B 25-06-1983
			JP 1434545 C 07-04-1988
			JP 52035235 A 17-03-1977
			JP 62042931 B 10-09-1987
			NL 7609042 A 16-02-1977
			SE 433357 B 21-05-1984
			SE 7609054 A 15-02-1977
			SU 869561 A3 30-09-1981
DE 2131623	A	30-12-1971	FR 2094611 A5 04-02-1972
			BE 769057 A1 03-11-1971

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2131623 A		DE 2131623 A1	30-12-1971
		ES 392626 A1	16-07-1973
		GB 1318507 A	31-05-1973
		LU 63413 A1	24-09-1971
		NL 7108772 A	28-12-1971
		US 3792126 A	12-02-1974